



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 40 072 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 F 9/6574**  
C 07 F 15/00  
C 07 B 41/06  
C 07 C 45/50  
B 01 J 31/12

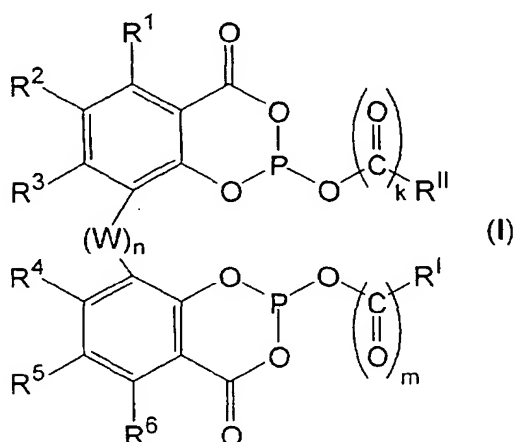
⑦1 Aktenzeichen: 101 40 072.1  
⑦2 Anmeldetag: 16. 8. 2001  
④3 Offenlegungstag: 27. 2. 2003

⑦1 Anmelder:  
Oxeno Olefinchemie GmbH, 45772 Marl, DE

⑦2 Erfinder:  
Borgmann, Cornelia, Dr., 45657 Recklinghausen,  
DE; Selent, Detlef, Dipl.-Chem. Dr., 10318 Berlin, DE;  
Börner, Armin, Prof. Dipl.-Chem. Dr., 18059  
Rostock, DE; Hess, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 45770  
Marl, DE; Wiese, Klaus-Diether, Dipl.-Chem. Dr.,  
45721 Haltern am See, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Neue Bisphosphitverbindungen und deren Metallkomplexe  
⑤7 Es werden Bisphosphite gemäß Formel I



und deren Metallkomplexe, die Herstellung sowie die Verwendung der Bisphosphite als Liganden in katalytischen Reaktionen, insbesondere in Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, beschrieben.

DE 101 40 072 A 1

DE 101 40 072 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Bisphosphite und deren Metallkomplexe, die Herstellung, sowie die Verwendung der Bisphosphite als Liganden in katalytischen Reaktionen.

5 [0002] Die Reaktionen zwischen Olefinverbindungen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden ist als Hydroformylierung (Oxierung) bekannt. Als Katalysatoren in diesen Reaktionen werden häufig Verbindungen der Übergangsmetalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente verwendet, insbesondere Verbindungen des Rhodiums und des Kobalts. Die Hydroformylierung mit Rhodiumverbindungen bietet im Vergleich zur Katalyse mit Kobaltverbindungen in der Regel den Vorteil höherer Selektivität und  
10 ist damit meistens wirtschaftlicher. Bei der durch Rhodium katalysierten Hydroformylierung werden zumeist Komplexe eingesetzt, die aus Rhodium und bevorzugt aus trivalenten Phosphorverbindungen als Liganden bestehen. Bekannte Liganden sind beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der Phosphine, Phosphite und Phosphonite. Eine Übersicht über Hydroformylierung von Olefinen findet sich in B. CORNILLIS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996.

15 [0003] Jedes Katalysatorsystem (Kobalt oder Rhodium) hat seine spezifischen Vorzüge. Je nach Einsatzstoff und Zielprodukt werden unterschiedliche Katalysatorsysteme verwendet. Arbeitet man mit Rhodium und Triphenylphosphin, lassen sich  $\alpha$ -Olefine bei niedrigeren Drücken hydroformylieren. Als phosphorhaltiger Ligand wird in der Regel Triphenylphosphin im Überschuss verwendet, wobei ein hohes Ligand/Rhodium-Verhältnis erforderlich ist, um die Selektivität der Reaktion zum kommerziell erwünschten n-Aldehydprodukt zu erhöhen.

20 [0004] US-A-4,694,109 und US-A-4,879,416 betreffen Bisphosphinliganden und ihren Einsatz in der Hydroformylierung von Olefinen bei niedrigen Synthesegasdrücken. Besonders bei der Hydroformylierung von Propen werden mit Liganden dieses Typs hohe Aktivitäten und hohe n/i-Selektivitäten erreicht.

[0005] In WO-A-95/30680 werden zweizählige Phosphinliganden und ihr Einsatz in der Katalyse, unter anderem auch in Hydroformylierungsreaktionen, beschrieben.

25 [0006] Ferrocenverbrückte Bisphosphine werden beispielsweise in US-A-4,169,861, US-A-4,201,714 und US-A-4,193,943 als Liganden für Hydroformylierungen offenbart.

[0007] Der Nachteil von zweizähligen Phosphinliganden ist die relativ aufwendige Herstellung. Daher ist es oftmals nicht rentabel, solche Systeme in technischen Prozessen einzusetzen.

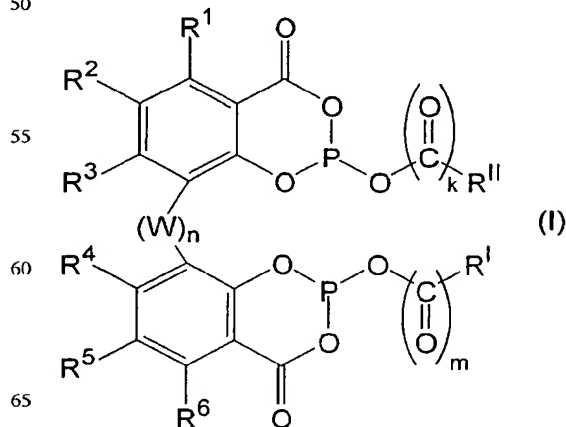
30 [0008] Rhodium-Monophosphit-Komplexe sind geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung von verzweigten Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, jedoch ist die Selektivität für endständig hydroformylierte Verbindungen gering.

[0009] Aus EP-A-0 155 508 ist die Verwendung von bisarylensubstituierten Monophosphiten bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von sterisch gehinderten Olefinen, z. B. Isobuten bekannt. Rhodium-Bisphosphit-Komplexe katalysieren die Hydroformylierung von linearen Olefinen mit end- und innenständigen Doppelbindungen, wobei überwiegend endständig hydroformylierte Produkte entstehen, dagegen werden verzweigte Olefine mit innenständigen Doppelbindungen nur in geringem Maße umgesetzt. Diese Phosphite ergeben bei ihrer Koordination an ein Übergangsmetallzentrum Katalysatoren von gesteigerter Aktivität, doch ist das Standzeitverhalten dieser Katalysatorsysteme, unter anderem wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphitliganden, unbefriedigend. Durch den Einsatz von substituierten Bisaryldiolen als Edukte für die Phosphitliganden, wie in EP-A-0 214 622 oder EP-A-0 472 071 beschrieben, konnten erhebliche Verbesserungen erreicht werden.

40 [0010] Der Literatur zufolge sind die Rhodiumkomplexe dieser Liganden äußerst aktive Hydroformylierungskatalysatoren für  $\alpha$ -Olefine. In US-A-4,668,651, US-A-4,748,261 und US-A-4,885,401 werden Polyphosphitliganden beschrieben, mit denen  $\alpha$ -Olefine, aber auch 2-Buten mit hoher Selektivität zu den terminal hydroformylierten Produkten umgesetzt werden können. In US-A-5,312,996 werden zweizählige Liganden dieses Typs auch zur Hydroformylierung von  
45 Butadien eingesetzt.

[0011] Obgleich die genannten Phosphite gute Komplexligenanden für Rhodium-Hydroformylierungskatalysatoren sind, ist es wünschenswert, neuartige leicht herstellbare Phosphite zur weiteren Verbesserung ihrer Wirksamkeit beispielsweise in der Hydroformylierung zu entwickeln.

50 [0012] Es wurde überraschend gefunden, dass neue Bisphosphite der allgemeinen Strukturformel I,



wobei  $R^I$  und  $R^{II}$  jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einwertigen substituierten oder unsubstituierten

aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, und gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen.

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I,  $-CF_3$ ,  $-CH_2(CF_2)_jCF_3$  mit  $j = 0-9$ ,  $-OR^9$ ,  $-COR^9$ ,  $-CO_2R^9$ ,  $-CO_2M$ ,  $-SR^9$ ,  $-SO_2R^9$ ,  $-SOR^9$ ,  $-SO_3R^9$ ,  $-SO_3M$ ,  $-SO_2NR^9R^{10}$ ,  $-NR^9R^{10}$ ,  $-N=CR^9R^{10}$ , wobei  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander aus H, einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist,

oder benachbarte Reste  $R^1$  bis  $R^6$  zusammen ein kondensiertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden:

W der zweiwertige Rest  $-CR^7R^8-$  ist und  $R^7$  und  $R^8$  wie  $R^9$  and  $R^{10}$  definiert sind;

$k = 0$  oder 1 ist,  $m = 0$  oder 1 ist und  $n = 0$  oder 1 ist, geeignete Komplexliganden sind.

[0013] Gegenstand der Erfindung sind auch Komplexe der Bisphosphitliganden mit einem Metall der 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente und deren Herstellung.

[0014] Weiterhin ist die vorliegende Erfindung auf die Verwendung der Bisphosphite bzw. der Bisphosphitmetallkomplexe in der Katalyse, vorzugsweise in der homogenen Katalyse, insbesondere bei der Hydroformylierung von Olefinen, gerichtet.

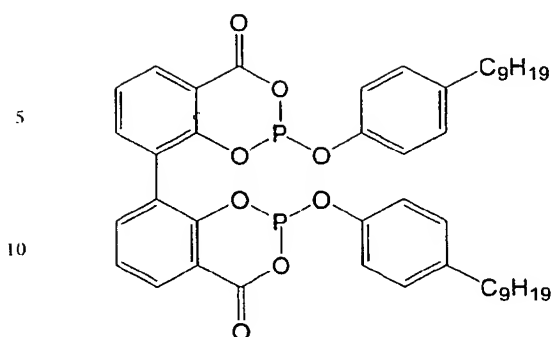
[0015] Weitere Aspekte der Erfindung sind ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen sowie ein Verfahren zur Herstellung der Bisphosphitliganden.

[0016] In einem bevorzugten Bisphosphit gemäß Formel I sind  $R^1$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus Aromaten oder Heteroaromaten, die unsubstituiert oder mit mindestens einem Rest, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I,  $-CF_3$ ,  $-CH_2(CF_2)_jCF_3$  mit  $j = 0-9$ ,  $-OR^9$ ,  $-COR^9$ ,  $-CO_2R^9$ ,  $-CO_2M$ ,  $-SR^9$ ,  $-SO_2R^9$ ,  $-SOR^9$ ,  $-SO_3R^9$ ,  $-SO_3M$ ,  $-SO_2NR^9R^{10}$ ,  $-NR^9R^{10}$ , oder  $-N=CR^9R^{10}$ , substituiert sind, wobei  $R^9$ ,  $R^{10}$  und M wie zuvor definiert sind.

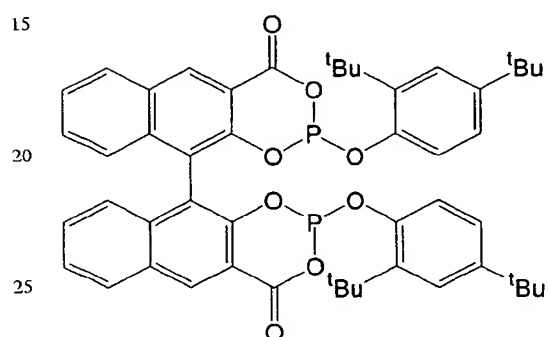
[0017] In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform sind  $R'$  und  $R''$  jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus Aromaten oder Heteroaromaten, die ankondensierte aromatische, heteroaromatische und/oder aliphatische Ringe aufweisen, die unsubstituiert oder mit mindestens einem Rest, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I,  $-CF_3$ ,  $-CH_2(CF_2)_jCF_3$  mit  $j = 0-9$ ,  $-OR^9$ ,  $-COR^9$ ,  $-CO_2R^9$ ,  $-CO_2M$ ,  $-SR^9$ ,  $-SO_2R^9$ ,  $-SOR^9$ ,  $-SO_3R^9$ ,  $-SO_3M$ ,  $-SO_2NR^9R^{10}$ ,  $-NR^9R^{10}$ , oder  $-N=CR^9R^{10}$ , substituiert sind, wobei  $R^9$ ,  $R^{10}$  und M wie zuvor definiert sind.

[0018] Weiterhin ist es bevorzugt, wenn Reste  $R^1$  bis  $R^6$  zusammen ein kondensiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden, das unsubstituiert ist oder mit mindestens einem Rest, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I,  $-CF_3$ ,  $-CH_2(CF_2)_jCF_3$  mit  $j = 0-9$ ,  $-OR^9$ ,  $-COR^9$ ,  $-CO_2R^9$ ,  $-CO_2M$ ,  $-SR^9$ ,  $-SO_2R^9$ ,  $-SOR^9$ ,  $-SO_3R^9$ ,  $-SO_3M$ ,  $-SO_2NR^9R^{10}$ ,  $-NR^9R^{10}$ , oder  $-N=CR^9R^{10}$ , substituiert ist, wobei  $R^9$ ,  $R^{10}$  und M wie zuvor definiert sind.

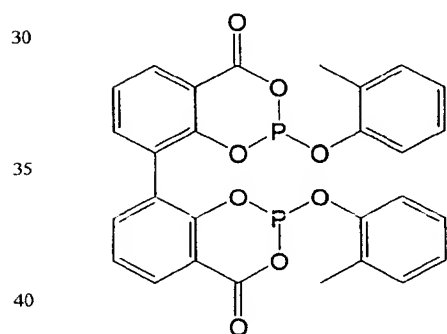
[0019] Repräsentative Bisphosphitliganden gemäß der Formel I sind:



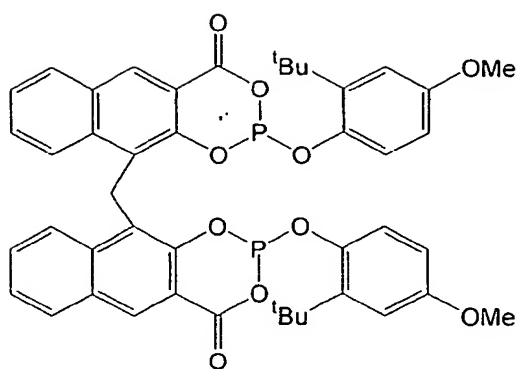
(A)



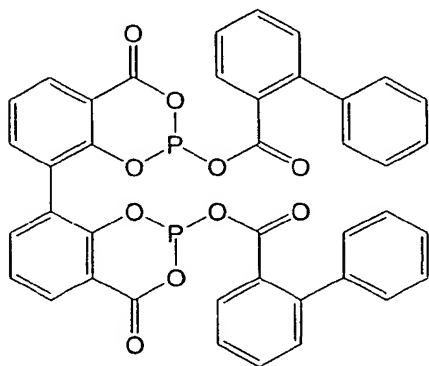
(B)



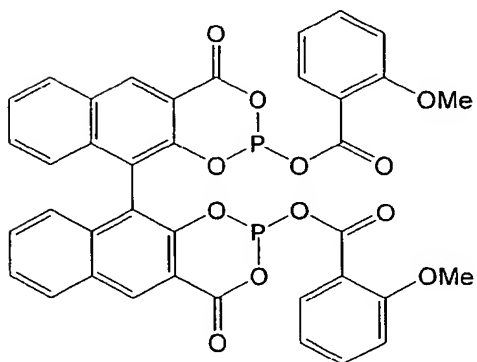
(C)



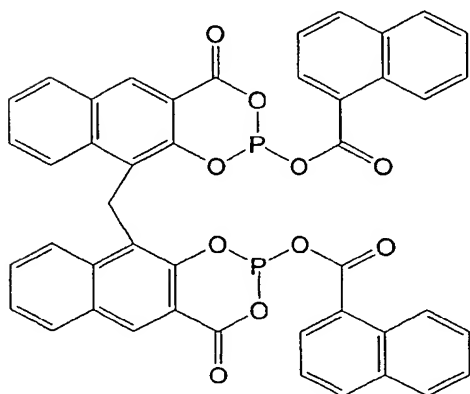
(D)



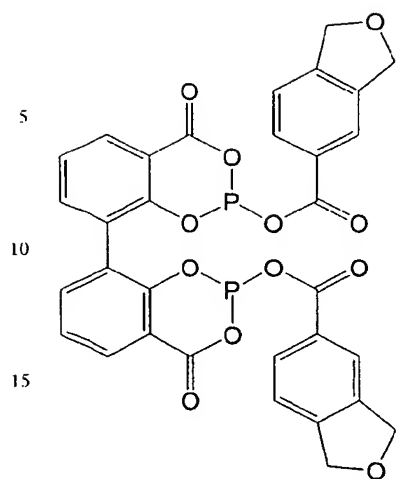
(E)



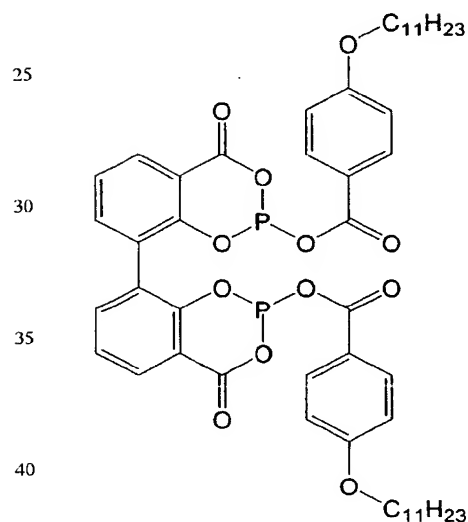
(F)



(G)



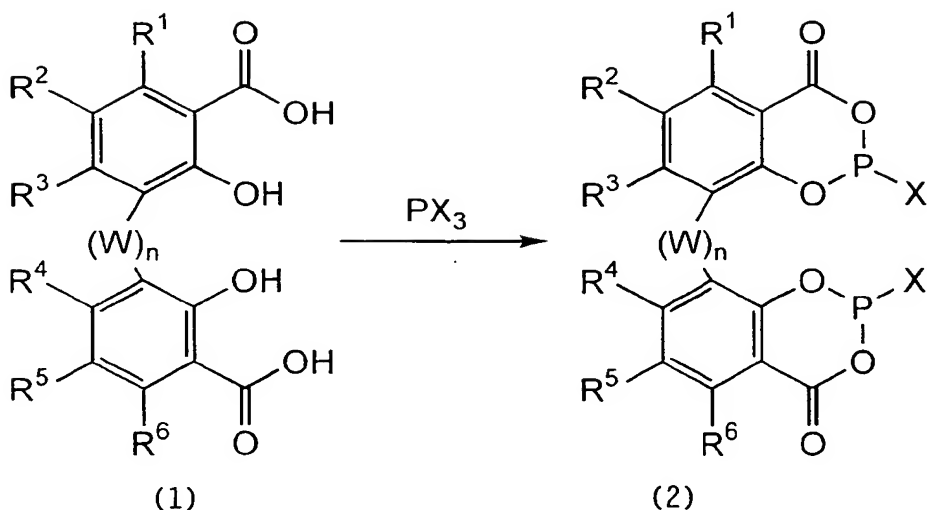
(H)



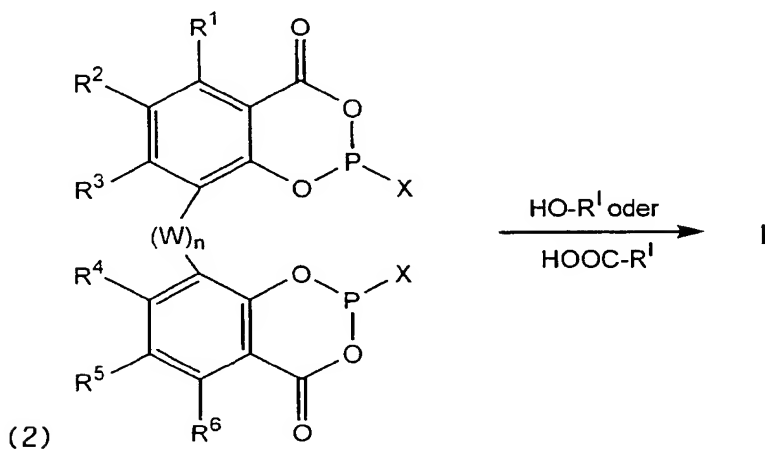
(J)

**[0020]** Die erfindungsgemäßen Bisphosphite können durch eine Folge von Reaktionen von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen, Carbonsäuren und/oder  $\alpha$ -Hydroxyarylcarbonsäuren, bei denen Halogenatome am Phosphor gegen Sauerstoffgruppen ausgetauscht werden, hergestellt werden. Das grundsätzliche Vorgehen wird beispielhaft an einem Weg zu Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel I illustriert:

In einem ersten Schritt wird eine Bis( $\alpha$ -hydroxyaryl)-dicarbonsäure (1) mit einem mit einem Phosphortrihalogenid  $PX_3$ , wie etwa  $PCl_3$ ,  $PBr_3$  und  $PI_3$ , vorzugsweise Phosphortrichlorid  $PCl_3$ , in Gegenwart einer Base, die vorzugsweise in äquivalenten oder in katalytischen Mengen eingesetzt wird, zu einem Bis(halogendioxaphosphorinon) (2) umgesetzt.



[0021] In einem zweiten Reaktionsschritt wird aus dem Bis(halogendioxaphosphorinon) (2) durch Reaktion mit einem Alkohol  $\text{HO-R}^I$  oder einer Carbonsäure  $\text{HOOC-R}^I$  in Gegenwart einer Base, die vorzugsweise in äquivalenten oder katalytischen Mengen eingesetzt wird, das gewünschte Bisphosphit gemäß Formel (I) erhalten, in dem  $\text{R}^I = \text{R}^{II}$  ist. Im Falle der Umsetzung mit einem Alkohol sind  $m$  und  $k$  in dem Bisphosphit gemäß Formel (I) gleich 0, im Falle der Umsetzung mit einer Carbonsäure sind  $m$  und  $k$  gleich 1.



$\text{R}^I$  bis  $\text{R}^6$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{R}^{II}$  und  $n$  haben die zuvor angegebenen Bedeutungen.

[0022] Je nach gewünschtem Endprodukt kann der zweite Reaktionsschritt auch in anderer Weise durchgeführt werden. Das Bis(halogendioxaphosphorinons) (2) wird zunächst mit einem Äquivalent an  $\text{HO-R}^I$  in Gegenwart einer Base, die vorzugsweise in äquivalenten oder katalytischen Mengen eingesetzt wird, und anschließend mit einem Äquivalent an  $\text{HO-R}^{II}$  in Gegenwart einer Base, die vorzugsweise in äquivalenten oder katalytischen Mengen eingesetzt wird, umgesetzt, um ein Bisphosphit gemäß Formel (I) mit  $\text{R}^I \neq \text{R}^{II}$  und  $m, k = 0$  oder zunächst mit einem Äquivalent an  $\text{HOOC-R}^I$  in Gegenwart einer Base, die vorzugsweise in äquivalenten oder katalytischen Mengen eingesetzt wird, und anschließend mit einem Äquivalent an  $\text{HOOC-R}^{II}$  in Gegenwart einer Base, die in vorzugsweise äquivalenten oder katalytischen Mengen eingesetzt wird, um ein Bisphosphit gemäß Formel (I) mit  $\text{R}^I \neq \text{R}^{II}$  und  $m, k = 1$  zu erhalten, wobei  $\text{R}^I$  bis  $\text{R}^6$ ,  $\text{W}$ ,  $n$ ,  $\text{R}^I$  und  $\text{R}^{II}$  die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0023] Zu einem wiederum anderen Produkt gelangt man, wenn der zweite Reaktionsschritt wie folgt durchgeführt wird. Das Bis(chlördioxaphosphorinons) (2) wird zunächst einem Äquivalent an  $\text{HO-R}^I$  oder  $\text{HOOC-R}^I$  in Gegenwart einer Base, die vorzugsweise in äquivalenten oder katalytischen Mengen eingesetzt wird, und anschließend mit einem Äquivalent an  $\text{HOOC-R}^{II}$  oder  $\text{HO-R}^{II}$  in Gegenwart einer Base, die vorzugsweise in äquivalenten oder katalytischen Mengen eingesetzt wird, umgesetzt, um ein Bisphosphit gemäß Formel (I) mit  $\text{R}^I \neq \text{R}^{II}$  und  $m = 0$  oder 1 und  $k = 0$  oder 1 zu erhalten, wobei  $\text{R}^I$  bis  $\text{R}^6$ ,  $\text{W}$ ,  $n$ ,  $\text{R}^I$  und  $\text{R}^{II}$  die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0024] Da die eingesetzten Alkohole bzw. Carbonsäuren und ihre Folgeprodukte häufig fest sind, werden die Umsetzungen im Allgemeinen in Lösungsmitteln durchgeführt. Als Solventien werden nichtprotische Lösungsmittel, die weder mit den Alkoholen bzw. Carbonsäuren noch mit den Phosphorverbindungen reagieren, verwendet. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Ether wie Diethylether oder MTBE (Methyltertiärbutylether) oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol.

[0025] Bei der Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen entsteht Halogenwasserstoff, der durch zugegebene Basen gebunden wird. Beispielsweise werden dafür tertiäre Amine, wie Triethylanilin, Pyridin oder N-Methylpyrrolidinon, eingesetzt. Teilweise ist es auch sinnvoll, die Alkohole vor der Reaktion in Metallalkoholate zu überführen, zum Beispiel durch Reaktion mit Natriumhydrid oder Butyllithium.

[0026] Die Bisphosphite sind geeignete Liganden zur Komplexbildung von Metallen der 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente. Die Komplexe können ein oder mehrere Bisphosphitliganden und gegebenenfalls weitere Liganden enthalten und sind als Katalysatoren geeignet, vorzugsweise bei der homogenen Katalyse. Beispiele für geeignete Metalle sind Rhodium, Kobalt, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Eisen, Ruthenium, Osmium, Chrom, Molybdän und Wolfram. Insbesondere mit Metallen der 8., 9. und 10. Gruppe können die resultierenden Komplexe als Katalysatoren für Hydroformylierungs-, Carbonylierungs-, Hydrierungs- und Hydrocyanierungsreaktionen verwendet werden, besonders bevorzugt sind Rhodium, Kobalt, Nickel, Platin und Ruthenium. Beispielsweise ergeben sich in Hydroformylierungsreaktionen besonders bei Einsatz von Rhodium als Katalysatormetall hohe katalytische Aktivitäten. Die Katalysatormetalle kommen in Form von Salzen oder Komplexen zum Einsatz, im Falle von Rhodium z. B. Rhodiumcarbonyl, Rhodiumnitrat, Rhodiumchlorid,  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  (acac = Acetylacetonat), Rhodiumacetat, Rhodiumoctanoat oder Rhodiumnonanoat.

[0027] Aus den erfindungsgemäßen Bisphosphitliganden und dem Katalysatormetall bildet sich unter Reaktionsbedingungen die aktive Katalysatorspezies für die homogene Katalyse, etwa bei der Hydroformylierung bei Kontakt mit Synthesegas ein Carbonylhydridphosphit-Komplex. Die Bisphosphite und gegebenenfalls weitere Liganden können in freier Form zusammen mit dem Katalysatormetall (als Salz oder Komplex) in die Reaktionsmischung gegeben werden, um die aktive Katalysatorspezies in situ zu erzeugen. Es ist weiterhin auch möglich, einen Bisphosphitmetallkomplex, der die o. g. Bisphosphitliganden und das Katalysatormetall enthält, als Precursor für den eigentlichen katalytisch aktiven Komplex einzusetzen. Diese Bisphosphitmetallkomplexe werden hergestellt, indem man das entsprechende Katalysatormetall der 4. bis 10. Gruppe in elementarer Form oder in Form einer chemischen Verbindung mit dem Bisphosphitliganden umsetzt.

[0028] Als zusätzliche, im Reaktionsgemisch vorhandene Liganden können phosphorhaltige Liganden, vorzugsweise Phosphine, Bisphosphite, Phosphonite oder Phosphinite eingesetzt werden.

[0029] Beispiele für solche Liganden sind:  
Phosphine: Triphenylphosphin, Tris(p-tolyl)phosphin, Tris(m-tolyl)phosphin, Tris(o-tolyl)phosphin, Tris(p-methoxyphenyl)phosphin, Tris(p-dimethylaminophenyl)phosphin, Tricyclohexylphosphin, Tricyclopentylphosphin, Triethylphosphin, Tri-(1-naphthyl)phosphin, Tribenzylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-t-butylphosphin.  
Phosphite: Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tri-n-propylphosphit, Tri-i-propylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Tri-i-butylphosphit, Tri-t-butylphosphit, Tris(2-ethylhexyl)phosphit, Triphenylphosphit, Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methoxyphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methylphenyl)phosphit, Tris(p-kresyl)phosphit. Außerdem sind sterisch gehinderte Phosphitliganden, wie sie unter anderem in EP-A-155 508, US-A-4,668,651, US-A-4,748,261, US-A-4,769,498, US-A-4,774,361, US-A-4,835,299, US-A-4,885,401, US-A-5,059,710, US-A-5,113,022, US-A-5,179,055, US-A-5,260,491, US-A-5,264,616, US-A-5,288,918, US-A-5,360,938, EP-A-472 071, EP-A-518 241 und WO-A-97/20795 beschrieben werden, geeignete Liganden.

Phosphonite: Methyl-diethoxyphosphin, Phenyl-di-methoxyphosphin, Phenyl-di-phenoxyphosphin, 2-Phenoxy-2H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl- und/oder Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind und Liganden, die in WO-A-98/43935, JP-A-09-268152 und DE-A-198 10 794 und in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-199 54 721 und DE-A-199 54 510 beschrieben sind.

[0030] Gängige Phosphinitliganden sind unter anderem in US-A-5,710,344, WO-A-95/06627, US-A-5,360,938 oder JP-A-07-082281 beschrieben. Beispiele hierfür sind Diphenyl(phenoxy)phosphin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl- und/oder Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind, Diphenyl(methoxy)phosphin und Diphenyl(ethoxy)phosphin.

[0031] Die erfindungsgemäßen Bisphosphite bzw. Bisphosphitmetallkomplexe können in Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, bevorzugt mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen, zu den entsprechenden Aldehyden eingesetzt werden. Hierbei werden bevorzugt Bisphosphitkomplexe mit Metallen der 8., 9. oder 10. Gruppe, besonders bevorzugt Bisphosphitkomplexe mit Metallen der 9. Gruppe als Katalysator-Vorläufer verwendet.

[0032] Im Allgemeinen werden 1 bis 500 mol, vorzugsweise 1 bis 200 mol, bevorzugter 2 bis 50 mol des erfindungsgemäßen Bisphosphits pro mol Metall der 8. Nebengruppe eingesetzt. Frischer Bisphosphitligand kann zu jedem Zeitpunkt der Reaktion zugesetzt werden, um die Konzentration an freiem Liganden konstant zu halten.

[0033] Die Konzentration des Metalls im Reaktionsgemisch liegt im Bereich von 1 ppm bis 1000 ppm, vorzugsweise im Bereich von 5 ppm bis 300 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung.

[0034] Die mit den erfindungsgemäßen Bisphosphiten bzw. den entsprechenden Metallkomplexen durchgeführten Hydroformylierungsreaktionen erfolgten nach bekannten Vorschriften, wie z. B. in J. FALBE, "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Seite 95 ff., (1980) beschrieben. Die Olefinverbindung(en) wird (werden) in Gegenwart des Katalysators mit einem Gemisch aus CO und  $\text{H}_2$  (Synthesegas) zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden umgesetzt.

[0035] Die Reaktionstemperaturen für ein Hydroformylierungsverfahren mit den erfindungsgemäßen Bisphosphiten bzw. Bisphosphitmetallkomplexen als Katalysator liegen vorzugsweise zwischen 40°C und 180°C und bevorzugter zwischen 75°C und 140°C. Die Drücke, unter denen die Hydroformylierung abläuft, betragen vorzugsweise 1–300 bar Synthesegas und bevorzugter 10–64 bar. Das Molverhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) im Synthesegas beträgt vorzugsweise 10/1 bis 1/10 und bevorzugter 1/1 bis 2/1.

[0036] Der Katalysator bzw. der Ligand ist homogen im Hydroformylierungsgemisch, bestehend aus Edukten (Olefinen und Synthesegas) und Produkten (Aldehyden, Alkoholen, im Prozess gebildete Hochsieder), gelöst. Optional kann zusätzlich ein Lösungsmittel verwendet werden.

[0037] Aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes besitzen die erfindungsgemäßen Bisphosphite eine geringe Flüchtigkeit. Sie können daher einfach von den leichter flüchtigen Reaktionsprodukten abgetrennt werden. Sie sind in den gängigen organischen Solventien ausreichend gut löslich.

[0038] Die Edukte für die Hydroformylierung sind Olefine oder Gemische von Olefinen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen mit end- oder innenständiger C=C-Doppelbindung. Sie können geradkettig, verzweigt oder von cyclischer Struktur sein.



tur sein und auch mehrere olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisen. Beispiele sind Propen; 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten, Isobuten, Butadien, Mischungen der C<sub>4</sub>-Olefine; C<sub>5</sub>-Olefine wie 1-Penten, 2-Penten, 2-Methylbuten-1, 2-Methylbuten-2, 3-Methylbuten-1; C<sub>6</sub>-Olefine wie 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen, das bei der Dimerisierung von Propen anfallende C<sub>6</sub>-Olefinmisch (Dipropen); C<sub>7</sub>-Olefine wie 1-Hepten, weitere n-Heptene, 2-Methyl-1-hexen, 3-Methyl-1-hexen; C<sub>8</sub>-Olefine wie 1-Octen, weitere n-Octene, 2-Methylheptene, 3-Methylheptene, 5-Methylhepten-2, 6-Methylhepten-2, 2-Ethylhexen-1, das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende isomere C<sub>8</sub>-Olefinmisch (Dibuten); C<sub>9</sub>-Olefine wie 1-Nonen, weitere n-Nonene, 2-Methyloctene, 3-Methyloctene, das bei der Trimerisierung von Propen anfallende C<sub>9</sub>-Olefinmisch (Tripropen); C<sub>10</sub>-Olefine wie n-Decene, 2-Ethyl-1-octen; C<sub>12</sub>-Olefine wie n-Dodecene, das bei der Tetramerisierung von Propen oder der Trimerisierung von Butenen anfallende C<sub>12</sub>-Olefinmisch (Tetrapropen oder Tributen), C<sub>14</sub>-Olefine wie n-Tetradecene, C<sub>16</sub>-Olefine wie n-Hexadecene, das bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende C<sub>16</sub>-Olefinmisch (Tetrabuten) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher C-Zahl (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Olefinmische, gegebenenfalls nach destillativer Trennung in Fraktionen mit gleicher oder ähnlicher C-Zahl. Ebenfalls können Olefine oder Olefinmische, die durch Fischer-Tropsch-Synthese erzeugt werden, eingesetzt werden, sowie Olefine, die durch Oligomerisierung von Ethen erhalten werden oder die über Methathesereaktionen oder Telomerisationsreaktion zugänglich sind.

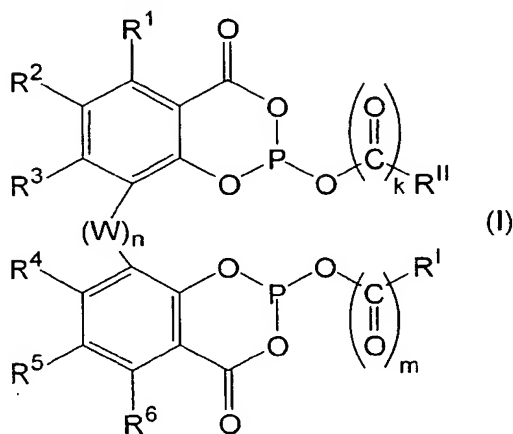
[0039] Bevorzugte Edukte sind allgemein  $\alpha$ -Olefine wie Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, sowie Dimere und Trimere des Butens (Dibuten, Di-n-buten, Di-iso-buten, Tributen).

[0040] Die Hydroformylierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beispiele für technische Ausführungen sind Rührkessel, Blasensäulen, Strahldüsenreaktoren, Rohrreaktoren, oder Schlaufenreaktoren, die zum Teil kaskadiert und/oder mit Einbauten versehen sein können.

[0041] Die Reaktion kann durchgehend oder in mehreren Stufen erfolgen. Die Trennung der entstandenen Aldehydverbindungen und des Katalysators kann durch eine herkömmliche Methode, wie Fraktionierung, durchgeführt werden. Technisch kann dies beispielsweise über eine Destillation, über einen Fallfilmverdampfer oder einen Dünnschichtverdampfer erfolgen. Die gilt besonders, wenn der Katalysator in einem hochsiedenden Lösungsmittel gelöst von den niedriger siedenden Produkten abgetrennt wird. Die abgetrennte Katalysatorlösung kann für weitere Hydroformylierungen verwendet werden. Bei Einsatz niederer Olefine (z. B. Propen, Buten, Penten) ist auch ein Austrag der Produkte aus dem Reaktor über die Gasphase möglich.

#### Patentansprüche

##### 1. Bisphosphit gemäß Formel I



wobei R<sup>I</sup> und R<sup>II</sup> jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, und gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

R<sup>I</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, H, F, Cl, Br, I, -CF<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>j</sub>CF<sub>3</sub> mit j = 0-9, -OR<sup>9</sup>, -COR<sup>9</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>9</sup>, -CO<sub>2</sub>M, -SR<sup>9</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>9</sup>, -SOR<sup>9</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>9</sup>, -SO<sub>3</sub>M, -SO<sub>3</sub>M, -SO<sub>2</sub>NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, -NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, -N=CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander aus H, einwertigen substituierten oder unsubstituierten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und M ein Alkalimetall-, formal ein halbes Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumion ist,

oder benachbarte Reste R<sup>I</sup> bis R<sup>6</sup> zusammen ein kondensiertes substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden;

W der zweiwertige Rest -CR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>- ist und R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> wie R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> definiert sind;

k = 0 oder 1 ist, m = 0 oder 1 ist und n = 0 oder 1 ist.

2. Bisphosphit nach Anspruch 1, wobei R<sup>I</sup> und R<sup>II</sup> jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Aromaten oder Heteroaromaten, die unsubstituiert oder mit mindestens einem Rest, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen

schen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$  mit  $j = 0-9$ ,  $-\text{OR}^9$ ,  $-\text{COR}^9$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^9$ ,  $-\text{CO}_2\text{M}$ ,  $-\text{SR}^9$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^9$ ,  $-\text{SOR}^9$ ,  $-\text{SO}_3\text{R}^9$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$ ,  $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ , oder  $-\text{N}=\text{CR}^9\text{R}^{10}$ , substituiert sind, wobei  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$  und M wie in Anspruch 1 definiert sind.

3. Bisphosphit nach Anspruch 1, wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^{11}$  jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Aromaten, die ankondensierte aromatische, heteroaromatische und/oder aliphatische Ringe aufweisen, die unsubstituiert oder mit mindestens einem Rest, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$  mit  $j = 0-9$ ,  $-\text{OR}^9$ ,  $-\text{COR}^9$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^9$ ,  $-\text{CO}_2\text{M}$ ,  $-\text{SR}^9$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^9$ ,  $-\text{SOR}^9$ ,  $-\text{SO}_3\text{R}^9$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$ ,  $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ , oder  $-\text{N}=\text{CR}^9\text{R}^{10}$  substituiert sind, wobei  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$  und M wie in Anspruch 1 definiert sind.

4. Bisphosphit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei benachbarte Reste  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^6$  zusammen ein kondensiertes aromatisches, heteroaromatisches, aliphatisches, gemischt aromatisch-aliphatisches oder gemischt heteroaromatisch-aliphatisches Ringsystem ausbilden, das unsubstituiert ist oder mit mindestens einem Rest, ausgewählt aus aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, heteroaromatischen, gemischt aliphatisch-alicyclischen, gemischt aliphatisch-aromatischen, heterocyclischen, gemischt aliphatisch-heterocyclischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_j\text{CF}_3$  mit  $j = 0-9$ ,  $-\text{OR}^9$ ,  $-\text{COR}^9$ ,  $-\text{CO}_2\text{R}^9$ ,  $-\text{CO}_2\text{M}$ ,  $-\text{SR}^9$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^9$ ,  $-\text{SOR}^9$ ,  $-\text{SO}_3\text{R}^9$ ,  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$ ,  $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ , oder  $-\text{N}=\text{CR}^9\text{R}^{10}$ , substituiert ist, wobei  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$  und M wie in Anspruch 1 definiert sind.

5. Bisphosphitmetallkomplex, enthaltend ein Metall der 4., 5., 6., 7., 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente und ein oder mehrere Bisphosphite gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

6. Bisphosphitmetallkomplex nach Anspruch 5, wobei das Metall Rhodium, Platin, Palladium, Kobalt oder Ruthenium ist.

7. Verwendung eines Bisphosphits gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Bisphosphitmetallkomplexes nach Anspruch 5 oder 6 in der Katalyse.

8. Verwendung eines Bisphosphits gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Bisphosphitmetallkomplexes nach Anspruch 5 oder 6 in der homogenen Katalyse.

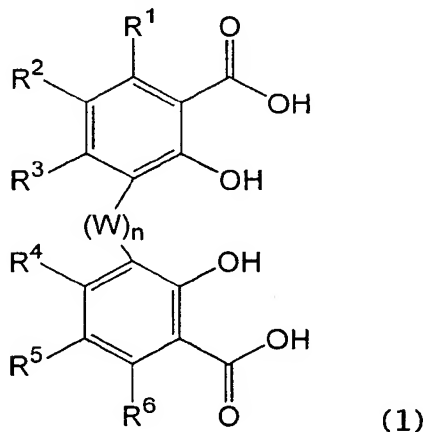
9. Verwendung eines Bisphosphits gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Bisphosphitmetallkomplexes nach Anspruch 5 oder 6 in einem Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei weitere phosphorhaltige Liganden anwesend sind.

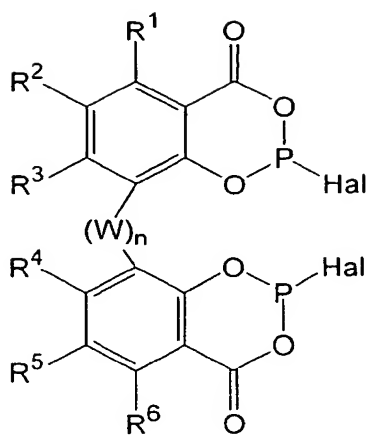
11. Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, umfassend die Umsetzung eines Monoolefins oder Monoolefingemisches mit einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Bisphosphits gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder eines Bisphosphitmetallkomplexes nach Anspruch 5 oder 6.

12. Verfahren zur Herstellung eines Bisphosphits nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend

(a) Umsetzung einer Bis( $\alpha$ -hydroxyaryl)-dicarbonsäure gemäß Formel (1)



mit  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  oder  $\text{PI}_3$  in Gegenwart einer Base unter Ausbildung eines Bis(halogendioxaphosphorinons) gemäß Formel (2), wobei Hal = Cl, Br oder I, und



- (b) Umsetzung des Bis(halogendioxaphosphorinons) (2) in Gegenwart einer Base mit
- (i) einem Alkohol  $\text{HO-R}^{\text{I}}$ , um ein Bisphosphit gemäß Formel (I) mit  $\text{R}^{\text{I}} = \text{R}^{\text{II}}$  und  $m, k = 0$  oder
  - (ii) einer Carbonsäure  $\text{HOOC-R}^{\text{I}}$ , um ein Bisphosphit gemäß Formel (I) mit  $\text{R}^{\text{I}} = \text{R}^{\text{II}}$  und  $m, k = 1$  zu erhalten,
- wobei  $\text{R}^{\text{I}}$  bis  $\text{R}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}$ ,  $n$  und  $\text{R}^{\text{I}}$  wie in Anspruch 1 definiert sind.
13. Verfahren zur Herstellung eines Bisphosphits nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend
- (a) Herstellung eines Bis(halogendioxaphosphorinons) gemäß Schritt (a) aus Anspruch 12 und
  - (b) Umsetzung des Bis(halogendioxaphosphorinons) (2) mit
    - (i) zunächst einem Äquivalent an  $\text{HO-R}^{\text{I}}$  in Gegenwart einer Base und anschließend mit einem Äquivalent an  $\text{HO-R}^{\text{II}}$  in Gegenwart einer Base, um ein Bisphosphit gemäß Formel (I) mit  $\text{R}^{\text{I}} \neq \text{R}^{\text{II}}$  und  $m, k = 0$  zu erhalten, oder
    - (ii) zunächst einem Äquivalent an  $\text{HOOC-R}^{\text{I}}$  in Gegenwart einer Base und anschließend mit einem Äquivalent an  $\text{HOOC-R}^{\text{II}}$  in Gegenwart einer Base, um ein Bisphosphit gemäß Formel (I) mit  $\text{R}^{\text{I}} \neq \text{R}^{\text{II}}$  und  $m, k = 1$  zu erhalten,
- wobei  $\text{R}^{\text{I}}$  bis  $\text{R}^{\text{VI}}$  und  $\text{R}^{\text{I}}$  und  $\text{R}^{\text{II}}$  wie in Anspruch 1 definiert sind.
14. Verfahren zur Herstellung eines Bisphosphits nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend
- (a) Herstellung eines Bis(halogendioxaphosphorinons) gemäß Schritt (a) aus Anspruch 12 und
  - (b) Umsetzung des Bis(halogendioxaphosphorinons) (2) mit zunächst einem Äquivalent an  $\text{HO-R}^{\text{I}}$  oder  $\text{HOOC-R}^{\text{I}}$  in Gegenwart einer Base und anschließend mit einem Äquivalent an  $\text{HOOC-R}^{\text{II}}$  oder  $\text{HO-R}^{\text{II}}$  in Gegenwart einer Base, um ein Bisphosphit gemäß Formel (I) mit  $\text{R}^{\text{I}} \neq \text{R}^{\text{II}}$  und  $m, k = 0$  oder 1 zu erhalten
- wobei  $\text{R}^{\text{I}}$  bis  $\text{R}^{\text{VI}}$  und  $\text{R}^{\text{I}}$  und  $\text{R}^{\text{II}}$  wie in Anspruch 1 definiert sind.
15. Verfahren zur Herstellung eines Bisphosphitmetallkomplexes nach Anspruch 5 oder 6, umfassend die Umsetzung eines Metalls der 4., 5., 6., 7., 8., 9., oder 10. Gruppe des Periodensystems in elementarer Form oder in Form einer chemischen Verbindung mit einem Bisphosphit nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

- Leerseite -